

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-261392

(43)Date of publication of application : 13.10.1995

(51)Int.Cl. G03F 7/038  
 G03F 7/004  
 G03F 7/004  
 H01L 21/027

(21)Application number : 06-047429 (71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 17.03.1994 (72)Inventor : YANO EI  
 WATABE KEIJI  
 NAMIKI TAKAHISA  
 IGARASHI YOSHIKAZU  
 KURAMITSU YOKO  
 NOZAKI KOJI

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION RESIST AND RESIST PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a chemical amplification resist which has high resolution and with which the swelling of a pattern is inhibited from occurring by adding a crosslinking agent to a negative chemical amplification resist composition.

CONSTITUTION: This resist contains a chemical amplification resist-base resin having hydrophobic groups which are severable with acid, on its side chains, a photo-acid generating agent, a crosslinking agent and a solvent. The silicon wafer 2 (undercoat layer) is subjected to spin coating with the resist 1b having such composition to form a resist layer having about 0.7 $\mu$ m thickness. The resist 1b on the wafer 2 is subjected to heat treatment to pre-bake it and then, further subjected to exposure to an excimer laser beam by using a stepper. After the exposure, the post-exposure baking of the resulting resist layer is performed to promote the acid-catalytic reaction and thereafter, the resist layer thus treated is developed by using an organic developer to form a resist pattern. In this resist pattern forming method, the resist contains methylated methylolmelamine as the crosslinking agent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-261392

(43) 公開日 平成7年(1995)10月13日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/038	5 0 5			
7/004	5 0 1			
	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				
		H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R	
		審査請求 未請求	請求項の数 5	OL (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-47429

(22) 出願日 平成6年(1994)3月17日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

(72) 発明者 矢野 映

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 渡部 慶二

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(72) 発明者 並木 崇久

神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地

富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

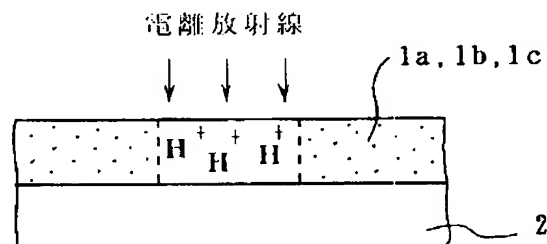
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅レジスト及びこれを用いるレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【目的】 高解像性のネガ型レジストを形成する化学増幅レジストに関し、ネガ型として使用してもパターン精度を高めること。

【構成】 基材樹脂の側鎖に酸によって切断される疎水性の原子団を有する化学増幅レジスト基材樹脂と、光酸発生剤、架橋剤および溶剤を含む。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材樹脂の側鎖に酸によって切断される疎水性の原子団を有する化学増幅レジスト基材樹脂と、光酸発生剤、架橋剤および溶剤を含むことを特徴とする化学増幅レジスト。

【請求項2】 前記架橋剤は、分子内に2個以上のエーテル結合をもつ物質からなることを特徴とする請求項1記載の化学増幅レジスト。

【請求項3】 前記基材樹脂は、少なくともp-ビニルフェノール、クレゾール、フェノール残基のうちの1種を含むことを特徴とする請求項1記載の化学増幅レジスト。

【請求項4】 前記原子団は、t-ブトキシカルボニル基、t-ブチル基のいずれかよりなる群から選ばれることを特徴とする請求項1記載の化学増幅レジスト。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の化学増幅レジストを被エッチング膜に塗布する工程と、塗布された前記化学増幅レジストを電離放射線によって露光する工程と、露光された前記化学増幅レジストを加熱する工程と、加熱処理された前記化学増幅レジストを有機溶剤で現像する工程を含むレジストパターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化学増幅レジスト組成物及びこれを用いるレジストパターンの形成方法に関し、より詳しくは、化学増幅レジスト組成物、特に高解像性のネガ型レジストを形成できる化学増幅レジスト及びこれを用いたレジストパターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 超LSIの試作や量産には高性能なレジスト材料が不可欠である。レジストには露光部が可溶化するポジ型（レジスト基材樹脂を感光剤を介して互いに結合させたもの。露光時には感光剤が変性してその効能を失い、極性が增大して基材樹脂がアルカリ現像液に可溶になる）と、逆に露光部が不溶化するネガ型（光重合によってレジスト基材樹脂が架橋、分子量が増大して有機溶剤に不溶になる）があり、両者は目的に応じて使い分けられる。

【0003】 ただし、レジストにおいて、感度やエッチング耐性と並んで最も重要な特性の一つである解像性は、一般に極性の差を利用するポジ型の方が勝っており、ネガ型についてはより高解像性の材料が待たれている。ところで、近年では特に波長の短い紫外光（Deep UV光）や電子線など、種々の露光光源に対して広い適用性をもち、かつ高感度、高解像性の材料として化学増幅レジストが提案されている。これは、上記した感光剤は用いず、レジスト基材樹脂の側鎖に酸で切断される疎水性原子団を導入し、さらに光を受けると酸（H<sup>+</sup>）を発生する光酸発生剤（PAG；Photo-Acid-Generator）をレジ

スト組成物中に含有させたレジストである。

【0004】 一般に化学増幅レジストは、図1に示すように、露光すると、化学増幅レジスト1aの露光部分（表層部）においてPAGが酸を発生する。図中符号2は、レジストパターンが形成される下地層を示す。そして、ポストエクスポージャーバーク（PEG；Post Exposure Bake）と呼ばれる熱処理をすると、酸が触媒として作用して物理的又は化学的な変化を起こさせる。この結果、レジストの内部において、前述の疎水性原子団を樹脂から切断して基材樹脂の極性を増大させる。

【0005】 したがって、アルカリ現像液を使用することにより、図2のように、化学増幅レジスト1aをポジ型として用いることができる。また、極性が増大することは、アニソール等の有機溶剤に不溶化することを意味するので、有機溶剤を現像液に用いることにより、図3に示すようにネガ型として利用できる。この化学増幅レジストは、感光剤を用いたレジストにおいては、感光剤が表層部において大部分光を吸収し、ともすれば内部における解像性が十分でなかったという欠点を解消するものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上述の化学増幅レジストをネガ型として用いる場合、有機現像液が基材樹脂の中に一部入り込まれ、レジストパターン4を図4に示すように膨潤させて解像性を悪化させるという問題があった。本発明は上記課題に鑑みてなされたもので、ネガ型として使用してもパターン精度を高めることができる化学増幅レジスト及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 上記した課題は、基材樹脂の側鎖に酸によって切断される疎水性の原子団を有する化学増幅レジスト基材樹脂と、光酸発生剤、架橋剤および溶剤を含むことを特徴とする化学増幅レジストにより解決する。前記架橋剤は、分子内に2個以上のエーテル結合をもつ物質、例えば、メチル化メチロールメラミンからなることを特徴とする化学増幅レジストによって解決する。

【0008】 前記基材樹脂は、少なくともp-ビニルフェノール、クレゾール、フェノール残基のうちの1種を含むことを特徴とする化学増幅レジストにより解決する。前記原子団は、t-ブトキシカルボニル基、t-ブチル基のいずれかよりなる群から選ばれることを特徴とする化学増幅レジストにより解決する。前記化学増幅レジストを被エッチング膜に塗布する工程と、塗布された前記化学増幅レジストを電離放射線によって露光する工程と、露光された前記化学増幅レジストを加熱する工程と、加熱処理された前記化学増幅レジストを有機溶剤で現像する工程を含むレジストパターンの形成方法により解決する。

【0009】

【作 用】本発明によれば、ネガ型化学増幅レジスト組成物に架橋剤を含有させている。従って、露光、ベークによる反応の際には、露光部と未露光部を溶解性の差を極性的変化のみで大きくするだけでなく、同時に架橋を進行させてさらに溶解性の差を広げることになるので、高解像性が実現される。

【0010】また、露光によって基材樹脂が架橋して稠密になり、有機現像剤の入り込む余地が少なくなって、パターンの膨潤が抑制される。

【0011】

【実施例】そこで、以下に本発明の実施例を図面に基づいて説明する。

（第1実施例）基材樹脂としての側鎖の30%に $\alpha$ -ブトキシカルボニル基を導入したポリビニルフェノール100部（重量部、以下同じ）と、架橋剤であるメチル化メチロールメラミン20部と、光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムトリフレート5部とを、溶剤である乳酸エチル400部に溶解し、これにより化学増幅レジスト組成物を調製した。

【0012】図1に示すように、そのような組成を有する化学増幅レジスト1bを4インチのシリコンウエハ（下地層2）に回転塗布（スピンコーティング）し、約0.7 $\mu$ mの厚さに形成した。そして、ウエハ上の化学増幅レジスト1bを110℃で2分間熱処理してプリベークを行った。ついで、開口数（NA）0.50のステッパを使用してその化学増幅レジスト1bをKrFエキシマレーザ（波長248nm）により20mJ/cm<sup>2</sup>以下の露光量で露光した。

【0013】露光後に90℃で2分間ポストエクスポージャーベークを行って酸触媒反応を促進させる。その後、図3に示すように、有機現像剤として例えばアニソールを使用して1分間現像したところ、膨潤を殆ど生じさせることなく0.25 $\mu$ mのL&S（Line and Space）を形状良く解像できた。この実施例では、架橋剤としてメチル化メチロールメラミンを化学増幅レジストに含有させている。したがって、露光、ポストエクスポージャーベークによる反応の際に、露光部と未露光部の溶解性の差を極性的変化によるだけでなく、架橋の進行によって大きく確保しているため、高解像性が実現される。

【0014】また、架橋を進行させることは、膨潤の発生を抑制する作用も伴うことになるので、パターン精度が良くなる効果をもたらす。なお、化学増幅レジストは、現実には被パターンニング膜の上に形成される（以下の実施例でも同じ）。

（第2実施例）基材樹脂としての側鎖の20%に $\alpha$ -ブトキシカルボニル基を導入したクレゾールノボラック100部と、架橋剤であるメチル化メチロールメラミン20部と、光酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウム

トリフレート5部とを、溶剤である乳酸エチル400部に溶解し、これにより化学増幅レジスト組成物を調製した。

【0015】このレジストをHMDS（ヘキサメチルジシラザン）処理した4インチのシリコンウエハ上に回転塗布し、約1.5 $\mu$ mの厚さに形成した。そして、ウエハ上の化学増幅レジストを110℃で1分間熱処理してプリベークを行った。ついで、図1に示すように、その化学増幅レジスト1cを電子線により8 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。

【0016】露光後に90℃で2分間ポストエクスポージャーベークを行って酸触媒反応を促進させる。その後、図3に示すように、有機現像剤として例えば酢酸ブチルを使用して2分間現像したところ0.5 $\mu$ mのL&Sが精度良く解像できた。この実施例でも、第1実施例と同じく架橋剤を使用しているため、露光、ポストエクスポージャーベークによる反応の際に、露光部と未露光部の溶解性の差を極性的変化と架橋の進行によって生じさせているため、高解像性が実現される。また、架橋を進行させることは、膨潤の発生を抑制する作用も伴うことになるので、パターン精度が良くなる効果をもたらす。

【0017】（その他の実施例）化学増幅レジストに含める架橋剤として、分子内に2個以上のエーテル結合を有する物質、例えば2,4-メトキシメチルクレゾールを使用してもよい。また、化学増幅レジストの基材樹脂として、上記した実施例以外に、 $p$ -ビニルフェノール、クレゾール、フェノール残基のうちの一種以上を含めた物質を使用してもよい。また、基材樹脂の側鎖原子団は、上記した $\alpha$ -ブトキシカルボニル基の他に、 $\alpha$ -ブチル基であってもよい。

【0018】なお、化学増幅レジストの露光光源として、電子線、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光などの電離放射線が適用される。

【0019】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、ネガ型化学増幅レジスト組成物に架橋剤を含有させているので、露光、ベークの際に露光部と未露光部を溶解性の差を極性的変化のみで大きくするだけでなく、同時に架橋を進行させてさらに溶解性の差を広げ、高解像性を実現できる。

【0020】また、露光によって基材樹脂が架橋して稠密になり、有機現像剤の入り込む余地を少なくして、パターンの膨潤を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】化学増幅レジストの露光状態を示す断面図である。

【図2】化学増幅レジストをポジ型として使用した場合の現像後の状態を示す断面図である。

【図3】化学増幅レジストをネガ型として使用した場合

(4)

特開平7-261392

5

6

の現像後の状態を示す断面図である。

【図4】従来の問題点を示す断面図である。

【符号の説明】

1 a, 1 b, 1 c 化学増幅レジスト

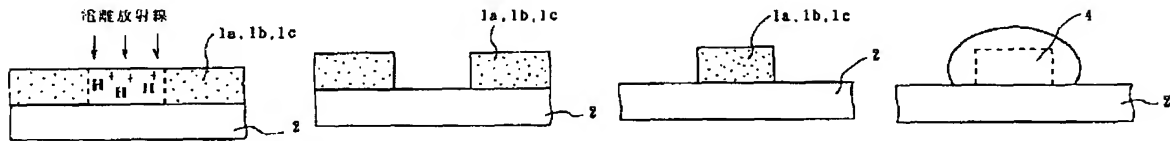
2 下地層 (被エッチング膜)

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 五十嵐 美和  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 倉光 庸子  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内

(72)発明者 野崎 耕司  
神奈川県川崎市中原区上小田中1015番地  
富士通株式会社内